

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 4 月 1 日 (01.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/027818 A1

(51) 国際特許分類: H01J 63/06

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/011968

(22) 国際出願日: 2003 年 9 月 19 日 (19.09.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-274321 2002 年 9 月 20 日 (20.09.2002) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 科学技術
振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY
CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県 川口市
本町 4-1-8 Saitama (JP).

(72) 発明者; および

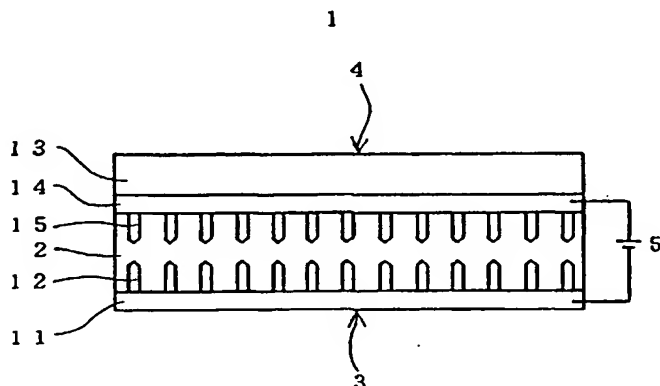
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 斎藤 秀俊
(SAITOH, Hidetoshi) [JP/JP]; 〒940-2188 新潟県 長
岡市 上富岡町字長峰 1603 番地 1 長岡技術科学大学内 Niigata (JP). 大塩 茂夫 (OHSHIO, Shigeo)
[JP/JP]; 〒940-2188 新潟県 長岡市 上富岡町字長峰
1603 番地 1 長岡技術科学大学内 Niigata (JP). 深
田 裕介 (FUKADA, Yusuke) [JP/JP]; 〒940-2188 新潟
県 長岡市 上富岡町字長峰 1603 番地 1 長岡技術
科学大学内 Niigata (JP).(74) 代理人: 芳村 武彦 (YOSIMURA, Takehiko); 〒104-
0032 東京都 中央区 八丁堀 3 丁目 12 番 5 号 九管
ビル 5 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).添付公開書類:
— 国際調査報告書2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: LIGHT-EMITTING DEVICE

(54) 発明の名称: 光放射素子

(57) Abstract: A light-emitting device capable
of emitting not only a light in the visible region
but also a light in the ultraviolet or infrared region
at a high luminance. The light-emitting device
can be miniaturized, and produced at a low cost.
The light-emitting device (1) has an emission
electrode (4) and a cold cathode (3) opposing to each
other. The emission electrode (4) is a metal oxide
structure having a whisker (15) of a metal oxide.
The metal oxide preferably has a forbidden band
width of 1.5-7.7 eV. The emission electrode and
the cold cathode are arranged within a vacuum or
gas-containing container.

[続葉有]

WO 2004/027818 A1



(57) 要約:

本発明は、可視光線領域のみならず、紫外線領域や赤外線領域の光を高い輝度で発光させることができ、しかも小型化が可能な光放射素子を低コストで提供することを目的とする。本発明では、光放射極（４）と冷陰極（３）を対向させた光放射素子（１）において、光放射極（４）を金属酸化物のウイスキー（１５）を有する金属酸化物構造体により構成する。ウイスキーを構成する金属酸化物としては、その禁止帯幅が 1.5 ～ 7.7 eV であるものを使用することが好ましい。光放射極と冷陰極は、真空の容器内又は基体が封入された容器内に配置される。

JC05 Rec'd PCT/PTO 18 MAR 2005

1

10/528369

明 細 書

光放射素子

技術分野

本発明は、各種ディスプレイ、OA機器の光源、照明器具等に使用される光放射素子に関する。

背景技術

電子放出素子と発光体を備えた発光装置としては、例えばブラウン管が知られているが、その電子放出素子としては熱陰極素子が用いられており、熱エネルギーによって電子を放出させるためにエネルギー効率が低いという欠点がある。

このような欠点を解消するために、電子放出素子として熱エネルギーを使用しない冷陰極素子を備えた発光装置が開発され、例えば冷陰極素子として微小な三角錐状のエミッタチップを多数配置したスピント型と呼ばれる冷陰極を使用するものが知られている。

しかしながら、従来のスピント型冷陰極素子は多数のエミッタチップを精度良く製造することが困難であり、放出電子量が変動したり、素子の寿命が短い等の問題点があった。

このような問題点を改善するために、電子放出素子である冷陰極を金属酸化物等からなるウイスキーにより構成することが提案されている（例えば、特開2001-35424号公報及び特開2001-357771号公報参照）。

発明の開示

これらの特許文献に記載された技術では、スピント型陰極素子における製造上の問題点はある程度解消することができるものの、用途によっては発光装置に必要とされる輝度が得られないことがあり、また装置から発光される光の波長としては青色までの波長が限界で、紫外線領域の光を得ることはできなかった。さらに、装置を小型化することが困難であるといった欠点があった。

したがって、本発明はこれら従来技術の問題点を解消して、可視光線領域のみならず、紫外線領域や赤外線領域の光を高い輝度で発光させることができ、しかも小型化が可能な光放射素子を低コストで提供することを目的とする。

本発明者等は鋭意検討した結果、光放射極（発光体）と冷陰極を対向させた光放射素子において、光放射極を金属酸化物のウイスキーにより構成することによって、上記の課題が解消されることを発見し、本発明を完成したものである。

すなわち、本発明は次のような構成を採用するものである。

1. 光放射極と冷陰極を対向させた光放射素子において、光放射極を金属酸化物のウイスキーを有する金属酸化物構造体により構成したことを特徴とする光放射素子。
2. ウイスキーを構成する金属酸化物の禁止帯幅が $1.5 \sim 7.7 \text{ eV}$ であることを特徴とする 1 に記載の光放射素子。
3. ウイスキーの円近似断面径が $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ で、円近似断面径に対する長さの比が $1 \sim 10000$ であることを特徴とする 1 又は 2 に記載の光放射素子。
4. ウイスキーが金属酸化物面上の $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ の面積当たり $0.1 \sim 1$

0000個の密度で存在することを特徴とする1～3のいずれかに記載の光放射素子。

5. ウィスカーがウィスカーを構成する母材とは異なる元素を含むものであることを特徴とする1～4のいずれかに記載の光放射素子。

6. ウィスカーが金属酸化物を基板面上にエピタキシャル成長させることによって得られたものであることを特徴とする1～5のいずれかに記載の光放射素子。

7. ウィスカーを構成する母材として酸化亜鉛を使用したことを特徴とする1～6のいずれかに記載の光放射素子。

8. 光放射極を、有機物質、無機物質、金属から選ばれる材料でウィスカーの間を充填した金属酸化物構造体により構成したことを特徴とする1～7のいずれかに記載の光放射素子。

9. 冷陰極を金属酸化物のウィスカーを有する金属酸化物構造体により構成したことを特徴とする1～8のいずれかに記載の光放射素子。

10. 冷陰極をカーボンナノチューブ、フラーレン、ダイヤモンド、グラファイト及び炭素繊維からなる群から選択された炭素系材料により構成したことを特徴とする1～9のいずれかに記載の光放射素子。

11. 光放射極と冷陰極を真空の容器内又は気体が封入された容器内に配置したことを特徴とする1～10のいずれかに記載の光放射素子。

12. 容器内に板状の光放射極と板状の冷陰極を対向させて配置したことを特徴とする1～10のいずれかに記載の光放射素子。

13. 光放射極と冷陰極により区画される空間の1側面に反射板を設けたことを特徴とする12に記載の光放射素子。

14. 容器の内壁面に光放射極を配置し、容器の中心部に冷陰極を設けたことを特徴とする11に記載の光放射素子。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明の光放射素子の光放射極や冷陰極を構成する材料を製造する大気開放型CVD装置の1例を示す模式図である。

第2図は、本発明の光放射素子の光放射極や冷陰極を構成する材料を製造する大気開放型CVD装置の他の例を示す模式図である。

第3図は、本発明の光放射素子の1例を示す模式図である

第4図は、本発明の光放射素子の他の例を示す模式図である。

第5図は、本発明の光放射素子のさらに他の例を示す模式図であり、(A)は斜視図、そして(B)は断面図を表す。

第6図は、本発明の光放射素子のさらに他の例を示す模式図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明は、光放射極と冷陰極を対向させた光放射素子の光放射極を、金属酸化物のウィスカーを有する金属酸化物構造体により構成したことを特徴とするものである。

本発明におけるウィスカーとは、円近似断面径が $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ (平均値：以下同様)で、円近似断面径に対する長さの比(アスペクト比)が1以上である略棒状の構造を有するものを意味する。また、ウィスカーの長さとは、ウィスカーが面上から実質的に突起する位置(基部)から先端部までの長さを意味し、円

近似断面径はウイスキーの長さの $1/2$ の位置において測定する。この円近似断面径は、例えば画像解析等による従来公知の方法で断面積を求め、得られた面積を円周率 π で除したものの平方根の 2 倍の値で表される。

ウイスキーの円近似断面径が、 0.01 未満の場合には、成長したウイスキーを得ることが困難であり、 $100\ \mu\text{m}$ を超えた場合には、表面積増加による所望の特性を得ることが難しくなる。この円近似断面径は、 $0.05 \sim 50\ \mu\text{m}$ 、特に $0.1 \sim 10\ \mu\text{m}$ とすることが好ましい。

ウイスキーの長さは、使用する用途により任意に選択されるが、通常は $0.1 \sim 1000\ \mu\text{m}$ (平均値)、好ましくは $1 \sim 500\ \mu\text{m}$ である。また、アスペクト比は 1 以上、好ましくは 5 以上であり、アスペクト比が小さすぎるとウイスキーによる表面積増加の効果が現れない。

ウイスキーは、 $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ の面積当たり $0.1 \sim 10000$ 個、特に $1 \sim 1000$ 個の割合で密集状に存在することが好ましい。この割合が小さい場合には、ウイスキーによる表面積増加の効果が乏しく、大きすぎる場合には成長したウイスキーを得ることが困難となる。

ウイスキーの形状としては、根元部分から先端部分まで径が変わらないもの、根元部分からある距離まで径が変わらないもの、ウイスキーの根元部分の径が小さく先端部に行くにつれ一度径が大きくなった後再度径が少しずつ減少していくもの、ウイスキーの根元部分から先端部分に行くにつれ径が少しずつ減少していくもの、先端近くのある距離から角錐又は角錐台や円錐又は円錐台や半球のような形状を取っているもの等、及びこれらの組み合わせが挙げられる。好ましい形状としては、円柱状のほかには角柱状、あるいは、ウイスキーの根元部分の径が小

さく一旦径が大きくなった後角柱状の形状を取るもの等が挙げられる。角柱状の場合、具体的な形状は結晶構造により異なるが、例えば、金属酸化物が酸化亜鉛の場合は六角柱、酸化イットリウムの場合は四角柱あるいは六角柱、酸化チタンの場合は四角柱となることが多い。また、それ以外の多角形の断面形状を持つ角柱であっても差し支えない。一本の角柱の中で、向かい合った面同士が相互に平行でなくてもよい。

本発明でウイスキーを構成する金属酸化物としては、金属種が、周期律表において水素を除く1族、2族、ホウ素を除く13族、炭素を除く14族、窒素とリンと砒素を除く15族及び3、4、5、6、7、8、9、10、11、12族に属する各元素の酸化物が挙げられる。金属種としては、例えば、Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Po, Sc, Y, La, Th, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg等が挙げられ、これらのなかでも、好ましくはLi, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ga, In, Ti, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Sc, Y, La, Ce, Th, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Eu, Tb, Tm, Ybであり、さらに好ましくは、Li, K, Hf, Ca, Sr, Ba, Al, In, Si, Sn, Pb, Th, Y, Ce, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr,

Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Zn, Ga, W, Eu, Tb, Tm, Ybが挙げられる。

好ましい金属種としては、Y, Eu, Tb, Tm, Ba, Ca, In, Al, Mn, Zn, Ti, Sn, Sr, Hf, Zr, Cr, Ce, Pb及びWが例示される。これらの金属種は、単独で又は2種以上を組合わせて使用することができる。また、ウイスキー中に、ウイスキーを構成する母材とは異なる元素を賦活剤として含有させることにより、発光特性を改善するようにしてもよい。

好ましい金属酸化物としては、例えば ZrO_2 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 、 SiO_2 、 SnO_2 、 TiO_2 、 ZnO 、チタン酸バリウム、 $SrTiO_3$ 、 $LiNiO_3$ 、PZT、YBCO、YSZ、YAG、ITO (In_2O_3/SnO_2) 等が挙げられる。また、 ZnO 中に Al_2O_3 がドーピングされているようなものであってもよい。さらに、 $KTaO_3$ や、 $NbLiO_3$ のような複合酸化物であってもよい。

金属酸化物の中でも、禁止帯幅が1.5～7.7 eVである金属酸化物を使用し、大気開放型CVD法によりウイスキーを有する金属酸化物構造体を調製した場合には、禁止帯幅にほぼ等しいエネルギーの自由励起子発光が得られるので、特に好ましい。

自由励起子発光は、紫外線や青色の強力な発光を発生させるので、OA機器や光通信の光源等として有用である。

禁止帯幅が1.78～3.11 eVの金属酸化物から得られたウイスキーは、400～700 nmの可視光領域に強い発光を示し、このような金属酸化物としては、酸化インジウム (2.7 eV) や Cu_2O (2.0 eV) 等が挙げられる。

また、禁止帯幅が3.11～6.23 eVの金属酸化物から得られたウイスカ

一は、200～400nmの紫外線領域に強い発光を示し、このような金属酸化物としては、ZnO (3.2 eV)、CoO (4.0 eV)、Cr₂O₃ (3.3 eV)、MnO (3.6 eV)、NiO (4.2 eV)、SnO₂ (3.6 eV)、Ta₂O₅ (4.2 eV)、Y₂O₃ (5.5 eV)、ZrO₂ (5.0 eV)、HfO₂ (6.0 eV) 等が挙げられる。

本発明の光放射素子の光放射極を構成する金属酸化物のウイスキーを有する金属酸化物構造体は、例えば第1図にみられるような大気開放型CVD装置を使用して製造することができる。

第1図は、本発明で使用する金属酸化物構造体を製造する装置の模式図である。

第1図において、符号100は製造装置、符号101はキャリアガスとなる乾燥窒素を供給するボンベなどの乾燥窒素供給源、符号102は流量計、符号103は金属酸化物膜を形成する原料気化器を表す。また、符号104は所定幅のスリット105を設けたノズルを表し、符号106は基材、符号107は基材106の加熱台を表す。また、気化器103、ノズル104、基材106及び加熱台107は、防護チャンバー108により覆われており、防護チャンバー108にはアクリル樹脂等からなる扉109を設けてある。

原料気化器103内で加熱蒸発させた原料は、窒素ガスとともにノズル104に送られ、ノズル104に設けた所定幅のスリット105から大気中に噴出させて、加熱された基材106の表面に吹付けられる。吹付けられた原料は空気中で分解され、基材表面に金属酸化物ウイスキーを有する金属酸化物構造体を形成する。

ウイスキー中に、ウイスキーを構成する母材とは異なる元素を含有する金属酸

化物構造体は、例えば第2図にみられるような製造装置を使用して製造することができる。

この製造装置111は、キャリアガスとなる窒素ガス供給源112、112、金属酸化物ウイスキーを構成する母材の気化器113、該母材とは異なる元素の気化器114、気化させた母材及び異種元素をキャリアガスとともに均一に混合する原料混合器115、混合原料ガスを噴出するノズル119及び基材120の加熱台121を具備する。

金属酸化物ウイスキーを構成する母材及び該母材とは異なる元素は、それぞれ気化器113及び114で加熱気化され、窒素ガスとともに原料混合器115内の原料混合溜116に送られ、ヒーター117の外周に設けられたコイル状加熱混合器118によりキャリアガスとともに均一に混合される。均一に混合された原料ガスは、ノズル119から大気圧開放下にヒーター122を有する加熱台121上で加熱された基材120の表面に吹き付けられて、基材表面に金属酸化物ウイスキーを有する金属酸化物構造体を形成する。

本発明で光放射極として使用する金属酸化物構造体を構成する原料となる金属化合物は、目的とする構造体の金属酸化物中の金属を有し、酸素、水等の大気中に含まれる化合物と反応して酸化物を形成するものが好ましい。しかしながら、金属化合物を吹き付ける雰囲気、例えばオゾン等の通常大気中に存在しない物質を供給・存在させ、これらと反応して酸化物を形成するものであっても良い。

このような金属化合物として、例えば、金属又は金属類似元素の原子にアルコールの水酸基の水素が金属で置換されたアルコキシド類、金属または金属類似元素の原子にアセチルアセトン、エチレンジアミン、ピペリジン、ピラジン、シ

クロヘキサンジアミン、テトラアザシクロテトラデカン、エチレンジアミンテトラ酢酸、エチレンビス（グアニド）、エチレンビス（サリチルアミン）、テトラエチレングリコール、アミノエタノール、グリシン、トリグリシン、ナフチリジン、フェナントロニン、ペンタンジアミン、ピリジン、サリチルアルデヒド、サリチリデンアミン、ポルフィリン、チオ尿素などから選ばれる配位子を1種あるいは2種以上有する各種の錯体、配位子としてカルボニル基を有するFe, Cr, Mn, Co, Ni, Mo, V, W, Ruなどの各種金属カルボニル、更に、カルボニル基、アルキル基、アルケニル基、フェニルあるいはアルキルフェニル基、オレフィン基、アリール基、シクロブタジエン基をはじめとする共役ジエン基、シクロペンタジエニル基をはじめとするジエニル基、トリエン基、アレーン基、シクロヘプタトリエニル基をはじめとするトリエル基などから選ばれる配位子を1種あるいは2種以上有する各種の金属化合物、ハロゲン化金属化合物を使用することができる。また、その他の金属錯体も使用することができる。この中でも、金属アセチルアセトナート化合物、金属アルコキシド化合物等がより好ましく用いられる。

他の好ましい錯体としては、金属に β -ジケトン類、ケトエステル類、ヒドロキシカルボン酸類またはその塩類、各種のシッフ塩基類、ケトアルコール類、多価アミン類、アルカノールアミン類、エノール性活性水素化合物類、ジカルボン酸類、グリコール類、フェロセン類などの配位子が1種あるいは2種以上結合した化合物が挙げられる。

ウイスキー中に、ウイスキーを構成する母材とは異なる元素を含有させる場合には、異種元素の含有量に特に制限はないが、通常は母材を構成する元素に対し

て0.1～20原子%程度とすることが好ましい。

キャリアガスとしては、使用する金属化合物と反応するものでなければ、特に限定はされない。具体例として、窒素ガスやヘリウム、ネオン、アルゴン等の不活性ガス、炭酸ガス、有機弗素ガス、あるいはヘプタン、ヘキサン等の有機物質等が挙げられる。これらのうちで安全性、経済性の上から不活性ガスが好ましい。窒素ガスが経済性の面より最も好ましい。

本発明で光放射極として使用するウイスキーを有する金属酸化物構造体を製造する際の基材としては、例えば、ソーダライムガラス等の無機ガラス、ステンレス鋼等の金属、シリコン等の半導体結晶、及び酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、チタン酸ストロンチウム等の金属酸化物が挙げられる。この場合の結晶は、一種以上の単結晶であっても、多結晶であっても、非晶部と結晶部を同時に有する一種以上の半結晶性物質であっても、また、これらの混合物であってもよい。

好ましい基材としては、シリコンを含む金属、金属酸化物及びZnTe、GaP、GaAs、InP等の半導体単結晶等が挙げられる。

金属酸化物や半導体の単結晶からなる基材を使用する場合には、基材の単結晶種として、その格子定数が、基材面上にエピタキシャル成長させる金属酸化物（ウイスキー）の結晶種の格子定数と近いものを選択することが好ましい。格子定数の測定は、広角X線回折法等の従来公知の方法で行うことができる。基材をなす単結晶種としては、突起（ウイスキー）をなす単結晶種の基材との接触面の格子定数（A）と、基材をなす単結晶種の突起との接触面の格子定数（B）との比（A/B）が、0.8以上1.2以下となるものを選択することが好ましい。この比（A/B）が0.9以上1.1以下となるものを選択することがさらに好ましく、

0.95以上1.05以下となるものを選択することが特に好ましい。

基材となる単結晶種として特に好ましく用いられるものは、シリコンや、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、 SrTiO_3 等の金属酸化物である。基材は、一種類以上の単結晶からなるものであっても、多結晶からなるものであってもよい。非晶部と結晶部を同時に有する一種類以上の半結晶性物質からなるものであってもよい。また、これらの混合物であってもよい。しかしながら、一種類の単結晶からなるものが最も好ましい。

ウイスキーを有する金属酸化物構造体が形成される基材の温度は、基材近傍及び表面で金属酸化物が形成される温度であれば特に限定されないが、基材表面に吹き付ける原料ガスの温度よりも高い温度に設定することが好ましく、通常は100～700℃に設定される。

ウイスキーを有する金属酸化物構造体を形成するのに必要な反応時間は、原料の種類や反応条件、目的とする構造体の用途等に応じて適宜選択される。

ウイスキーを有する金属酸化物構造体は、通常ウイスキーが密集状に形成された状態で得られるが、各々のウイスキーの間には空隙が存在する。したがって、その構造体は、使用する形態等によっては使用時に変形が起こる可能性がある。すなわち物理的応力により、多くのウイスキーがなぎ倒されたような状況になる可能性がある。これを防ぐために、発光を妨げない物質、例えば熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、エラストマー、シアノアクリレートのような瞬間接着剤等の有機物質、ガラス、セラミック等の無機物質、金属等でウイスキーの間を充填固定することもできる。

ウイスキーの間を充填固定する為に用いられる熱可塑性樹脂としては、低、中、

高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、アクリロニトリルースチレン共重合体（以下「SAN樹脂」と略記する）、アクリロニトリルーブタジエンスチレン共重合体（以下「ABS樹脂」と略記する）、ポリアミド、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンエーテル、ポリメチルメタアクリレート、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエステルイミド、ポリアリレート、ポリフェニレンサルファイト、スチレンーブタジエン共重合体及びその水素添加組成物等、及びこれら2種類以上の組み合わせのポリマーブレンド及び共重合体、例えば、ポリカーボネートとアクリロニトリルーブタジエンスチレン共重合体、ポリフェニレンエーテルとポリスチレン等が挙げられる。

また、ウイスキーの間を充填固定する為に用いられる熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、DFK樹脂、キシレン樹脂、グアナミン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ビニルエステル樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フラン樹脂、ポリイミド、ポリ（P-ヒドロキシ安息香酸）、ポリウレタン、マレイン酸樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂などが挙げられる。ウイスキーを固定する為に用いられるエラストマーとしては、天然ゴムやブタジエンゴム、シリコーンゴム、ポリイソプレンゴム、クロロプレンゴム、エチレンプロピレンゴム、ブチルゴム、イソブチレンゴム、スチレン・ブタジエンゴム、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体ゴム、アクリルゴム、アクリロニトリル・ブタジエンゴム、塩酸ゴム、クロロスルホン化ポリエチレンゴム、多硫化ゴム等の合成ゴム、等が挙げられる。その他ポリテトラフルオロエチレン、石油樹脂、アルキド

樹脂等も用いることができる。

本発明の光放射素子は、上記で説明した金属酸化物のウイスキーを有する金属酸化物構造体からなる光放射極と冷陰極を対向させて、真空の容器内又は気体が封入された容器内に配置することにより構成される。

光放射素子の冷陰極を構成する材料としては、特に制限はなく、通常冷陰極として用いられる材料はいずれも使用できるが、好ましい材料としては光放射極に用いられる金属酸化物のウイスキー（母材とは異なる元素を含むウイスキーを含む）を有する金属酸化物構造体や、該金属酸化物構造体のウイスキーの先端部に導電性物質を被覆したもの等が挙げられる。また、他の好ましい材料としては、カーボンナノチューブ、フラーレン、ダイヤモンド粒子、グラファイト粒子及び炭素繊維等の炭素系材料が挙げられる。

つぎに、図面に基づいて本発明の光放射素子についてさらに説明するが、以下の具体例は本発明を限定するものではない。

第3図は、本発明の光放射素子の1例を示す模式図である。この光放射素子1は、真空のガラス管2内に冷陰極3と光放射極4を対向させて配置したものである。冷陰極3は金属基材11の表面に大気開放型CVD法により金属酸化物のウイスキー12を形成した材料により構成されている。また、光放射極4はガラス基材13の表面にITO、 SnO_2 、 ZnO 等からなる透明な導電性膜14を設け、その表面に大気開放型CVD法により金属酸化物のウイスキー15を形成した材料により構成されている。冷陰極3と光放射極4の間には、直流電源5を設けてバイアス電圧を印加する。直流電源に代えて、高周波電源を使用することもできる。（以下の光放射素子においても同様である。）

電圧を印加された冷陰極 3 のウイスキー 1 2 の先端からは真空中に電子が放出され、この放出された電子が直流電源 5 による電界によって加速されて光放射極 4 の金属酸化物のウイスキー 1 5 と衝突し、ウイスキーを構成する金属酸化物の禁止帯幅に略等しいエネルギーの自由励起子発光を生じさせる。この自由励起子発光はきわめて強力なものであり、光放射極 4 のガラス基材 1 3 が強力な発光面となる。このガラス基材 1 3 はガラス管 2 の管壁自体によって構成するようにしてもよい。

第 4 図は、本発明の光放射素子の他の例を示す模式図である。この光放射素子 1 では、冷陰極 3 と光放射極 4 の間に電子加速電極 6 を設け、直流電源 7 によって電圧を印加することにより、冷陰極 3 のウイスキー 1 2 の先端から放出された電子をさらに加速するように構成した。電子加速電極 6 としては、例えば銅、SUS 等の金属材料により構成されたメッシュ材等を使用することができる。このメッシュ材のサイズに特に制限は無いが、例えばメッシュを構成する線材の太さが $10 \sim 500 \mu\text{m}$ 程度で、縦横の線材により形成される各メッシュの各辺が $0.5 \sim 10 \text{ mm}$ 程度のものを使用することができる。

光放射素子 1 の他の構成は、第 3 図の光放射素子と同様である。

第 5 図は、本発明の光放射素子のさらに他の例を示す模式図であり、(A) は斜視図、そして (B) は断面図を表す。

この光放射素子 2 1 では、真空の円筒状ガラス管 2 2 の内面に金属酸化物等からなる導電性膜 2 3 を設け、この導電性膜 2 3 の表面に大気開放型 CVD 法によって金属酸化物のウイスキー 2 4 を形成して光放射極 4 を構成したものである。また、ガラス管 2 2 の中心部には、円柱状の導電性基材 2 5 の表面に大気開放型

CVD法によって金属酸化物のウイスキー26を形成した冷陰極3を配置し、冷陰極3と光放射極4の間には、直流電源5を設けてバイアス電圧を印加するように構成してある。

この光放射素子21では、ガラス管22の中心部に配置された冷陰極3のウイスキー26の先端部から放出された電子は、ガラス管22の内壁面に設けられたウイスキー24と衝突し、ウイスキーを構成する金属酸化物の禁止帯幅に略等しいエネルギーの自由励起子発光を、ガラス管22の管壁全面から生じさせる。

第6図は、本発明の光放射素子のさらに他の例を示す模式図である。この光放射素子31では、光不透過性の真空の容器32内に、基材33の表面に大気開放型CVD法により金属酸化物のウイスキー34を形成した材料により構成した冷陰極3と、基材35の表面に大気開放型CVD法により金属酸化物のウイスキー36を形成した材料により構成した光放射極4を対向させて配置した。冷陰極3と光放射極4の間には、直流電源5を設けてバイアス電圧を印加するように構成してある。また、冷陰極3と光放射極4により区画される空間の1側面にはミラー等の反射板37を設け、他の側面にはハーフミラー等の光半透過性板38を設けてある。

この光放射素子31では、冷陰極3のウイスキー34の先端部から放出された電子は、光放射極4のウイスキー36と衝突し、ウイスキーを構成する金属酸化物の禁止帯幅に略等しいエネルギーの自由励起子発光を生じさせ、この光は側面に設けた反射板37で反射され、他の側面の光半透過性板38を透過して、矢印方向にレーザー光として放射される。

以上の各例では、光放射素子の冷陰極を光放射極と同様に、金属酸化物のウイ

スカーを有する金属酸化物構造体により構成した例について説明したが、冷陰極を構成する材料として、カーボンナノチューブ、フラーレン、ダイヤモンド粒子、グラファイト粒子及び炭素繊維等の炭素系材料等の他の材料を使用できることは、言うまでもない。

また、冷陰極及び光放射極を収容する容器として、真空の容器に代えてガスを封入した容器を使用してもよいことは、勿論である。

[実施例]

つぎに、実施例により本発明をさらに説明するが、以下の具体例は本発明を限定するものではない。

本発明の光放射素子において、光放射極や冷陰極を構成する材料として用いられる金属酸化物のウイスカーを有する金属酸化物構造体は、例えば第1図又は第2図に記載した大気開放型CVD装置を使用し、定法により製造することができる。

(実施例1)

第1図の装置を使用し、原料として $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2)_2$ を用いて、気化温度 115°C 、 N_2 ガス流量 $1.2\text{ dm}^3/\text{min}$ で気化させ、スリット状のノズルから 550°C に加熱された透明導電膜の塗布された透明ガラス基材上に吹き付けて、 $\langle 0001 \rangle$ に配向した ZnO ウイスカーを成長させた。基材表面には、長さ $40\text{ }\mu\text{m}$ 、直径 $2\text{ }\mu\text{m}$ のウイスカーが密集して形成され、これを光放射極とした。

第2図の装置を使用し、原料として $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2)_2$ と $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2)_3$ を用いて、気化温度 115°C 、 N_2 ガス流量 $1.2\text{ dm}^3/\text{min}$ で気化させ、スリット状のノズルから 550°C に加熱されたアルミニウム基材上に吹き付けて、

<0001>に配向したAl:ZnOウィスカーを成長させた。基材表面には、長さ40 μ m、直径2 μ mのウィスカーが密集して形成された。さらに、プラズマCVD装置を使用して窒化炭素膜を、Al:ZnOウィスカーの表面に20nmの厚さでコーティングし、これを冷陰極とした。

真空のガラス管内に、上記の光放射極と冷陰極を100 μ mの間隔で対向させて配置することにより第3図の光放射素子を形成し、直流電圧2kVを印加したところ、光放射極から中心波長378nmの強い紫外線放射が得られた。

(実施例2)

第1図の装置を使用し、原料としてTi(OC_3H_7)₂を用いて、気化温度115 $^{\circ}\text{C}$ 、N₂ガス流量1.2dm³/minで気化させ、スリット状のノズルから550 $^{\circ}\text{C}$ に加熱された透明導電膜の塗布された透明ガラス基材上に吹き付けて、<112>に配向したTiO₂ウィスカーを成長させた。基材表面には、長さ20 μ m、直径5 μ mのウィスカーが密集して形成され、これを光放射極とした。

第2図の装置を使用し、原料としてZn($\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$)₂とAl($\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$)₃を用いて、気化温度115 $^{\circ}\text{C}$ 、N₂ガス流量1.2dm³/minで気化させ、スリット状のノズルから550 $^{\circ}\text{C}$ に加熱されたアルミニウム基材上に吹き付けて、<0001>に配向したAl:ZnOウィスカーを成長させた。基材表面には、長さ40 μ m、直径2 μ mのウィスカーが密集して形成された。さらに、プラズマCVD装置を使用して窒化炭素膜を、Al:ZnOウィスカーの表面に20nmの厚さでコーティングし、これを冷陰極とした。

真空のガラス管内に、上記の光放射極と冷陰極を5mmの間隔で対向させ、さらに両者の間にSUS316メッシュ状加速電極(太さ100 μ m、各メッシュ

の縦横は $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$) を冷陰極から $100\text{ }\mu\text{ m}$ 離れた位置に設置して、第4図の光放射素子を形成し、バイアス電圧に直流電圧 2 kV 、加速電圧に直流電圧 5 kV を印加したところ、光放射極から中心波長 383 nm の強い紫外線放射が得られた。

(実施例3)

第2図の装置を使用し、原料として $\text{In}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$ と $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$ を用いて、気化温度 125°C 、 N_2 ガス流量 $1.2\text{ dm}^3/\text{min}$ で気化させ、スリット状のノズルから 550°C に加熱された透明円筒状ガラス管内面に吹き付けて、 $\langle 100 \rangle$ に配向した $\text{Sn}:\text{In}_2\text{O}_3$ ウイスキーを成長させた。ガラス管内面には、長さ $40\text{ }\mu\text{ m}$ 、直径 $2\text{ }\mu\text{ m}$ のウイスキーが密集して形成された。

第2図の装置を使用し、原料として $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ と $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ を用いて、気化温度 115°C 、 N_2 ガス流量 $1.2\text{ dm}^3/\text{min}$ で気化させ、スリット状のノズルから 550°C に加熱されたアルミニウム棒に吹き付けて、 $\langle 001 \rangle$ に配向した $\text{Al}:\text{ZnO}$ ウイスキーを成長させた。基材表面には、長さ $40\text{ }\mu\text{ m}$ 、直径 $2\text{ }\mu\text{ m}$ のウイスキーが密集して形成された。さらに、プラズマCVD装置を使用して窒化炭素膜を、 $\text{Al}:\text{ZnO}$ ウイスキーの表面に 20 nm の厚さでコーティングし、これを冷陰極とした。

光放射極である内面にウイスキーの形成された透明円筒ガラス管内部に、アルミニウム棒冷陰極を配置し、第5図の光放射素子を形成した。光放射素子内を真空として、バイアス電圧に直流電圧 2 kV を印加したところ、光放射極から中心波長 378 nm の強い紫外線放射が得られた。

(実施例4)

第1図の装置を使用し、原料として $Zn(C_6H_7O_2)_2$ を用いて、気化温度 $115^\circ C$ 、 N_2 ガス流量 $1.2 dm^3/min$ で気化させ、スリット状のノズルから $550^\circ C$ に加熱された透明導電膜の塗布された透明ガラス基材上に吹き付けて、 $\langle 0001 \rangle$ に配向した ZnO ウイスカーを成長させた。基材表面には、長さ $40 \mu m$ 、直径 $2 \mu m$ のウイスカーが密集して形成され、これを光放射極とした。

第2図の装置を使用し、原料として $Zn(C_6H_7O_2)_2$ と $Al(C_6H_7O_2)_3$ を用いて、気化温度 $115^\circ C$ 、 N_2 ガス流量 $1.2 dm^3/min$ で気化させ、スリット状のノズルから $550^\circ C$ に加熱されたアルミニウム基材上に吹き付けて、 $\langle 0001 \rangle$ に配向した $Al:ZnO$ ウイスカーを成長させた。基材表面には、長さ $40 \mu m$ 、直径 $2 \mu m$ のウイスカーが密集して形成された。さらに、プラズマCVD装置を使用して窒化炭素膜を、 $Al:ZnO$ ウイスカーの表面に $20 nm$ の厚さでコーティングし、これを冷陰極とした。

真空の容器内に、上記の光放射極と冷陰極を $100 \mu m$ の間隔で対向させ、光放射極と冷陰極により規定される空間の両側面に、ミラーとハーフミラーを設置して第6図の光放射素子を形成した。バイアス電圧に直流電圧 $2 kV$ を印加したところ、光放射極から中心波長 $378 nm$ の強い紫外線レーザーが得られた。

産業上の利用可能性

本発明によれば、可視光線領域のみならず、紫外線領域や赤外線領域の光を高い輝度で発光させることができる光放射素子を低コストで製造することができる。本発明の光放射素子は、光放射極を構成する金属酸化物の禁止帯幅にほぼ等しいエネルギーの強力な自由励起子発光が得られるので、従来の光放射素子に比

較して格段に装置を小型化することが可能となる。したがって、本発明の光放射素子は、各種ディスプレイ、OA機器、光通信装置等の光源や、照明器具等に広範に使用することができるものであり、実用的価値が極めて高いものである。

請 求 の 範 囲

1. 光放射極と冷陰極を対向させた光放射素子において、光放射極を金属酸化物のウイスキーを有する金属酸化物構造体により構成したことを特徴とする光放射素子。
2. ウイスキーを構成する金属酸化物の禁止帯幅が1.5～7.7 eVであることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の光放射素子。
3. ウイスキーの円近似断面径が0.01～100 μm で、円近似断面径に対する長さの比が1～10000であることを特徴とする請求の範囲第1項又は第2項に記載の光放射素子。
4. ウイスキーが金属酸化物面上の10 μm ×10 μm の面積当たり0.1～10000個の密度で存在することを特徴とする請求の範囲第1～3項のいずれかに記載の光放射素子。
5. ウイスキーがウイスキーを構成する母材とは異なる元素を含むものであることを特徴とする請求の範囲第1～4項のいずれかに記載の光放射素子。
6. ウイスキーが金属酸化物を基板面上にエピタキシャル成長させることによって得られたものであることを特徴とする請求の範囲第1～5項のいずれかに記載の光放射素子。
7. ウイスキーを構成する母材として酸化亜鉛を使用したことを特徴とする請求の範囲第1～6項のいずれかに記載の光放射素子。
8. 光放射極を、有機物質、無機物質、金属から選ばれる材料でウイスキーの間を充填した金属酸化物構造体により構成したことを特徴とする請求の範囲第1～

7 項のいずれかに記載の光放射素子。

9. 冷陰極を金属酸化物のウイスカーを有する金属酸化物構造体により構成したことを特徴とする請求の範囲第 1 ～ 8 項のいずれかに記載の光放射素子。

10. 冷陰極をカーボンナノチューブ、フラーレン、ダイヤモンド、グラファイト及び炭素繊維からなる群から選択された炭素系材料により構成したことを特徴とする請求の範囲第 1 ～ 9 項のいずれかに記載の光放射素子。

11. 光放射極と冷陰極を真空の容器内又は気体が封入された容器内に配置したことを特徴とする請求の範囲第 1 ～ 10 項のいずれかに記載の光放射素子。

12. 容器内に板状の光放射極と板状の冷陰極を対向させて配置したことを特徴とする請求の範囲第 1 ～ 10 項のいずれかに記載の光放射素子。

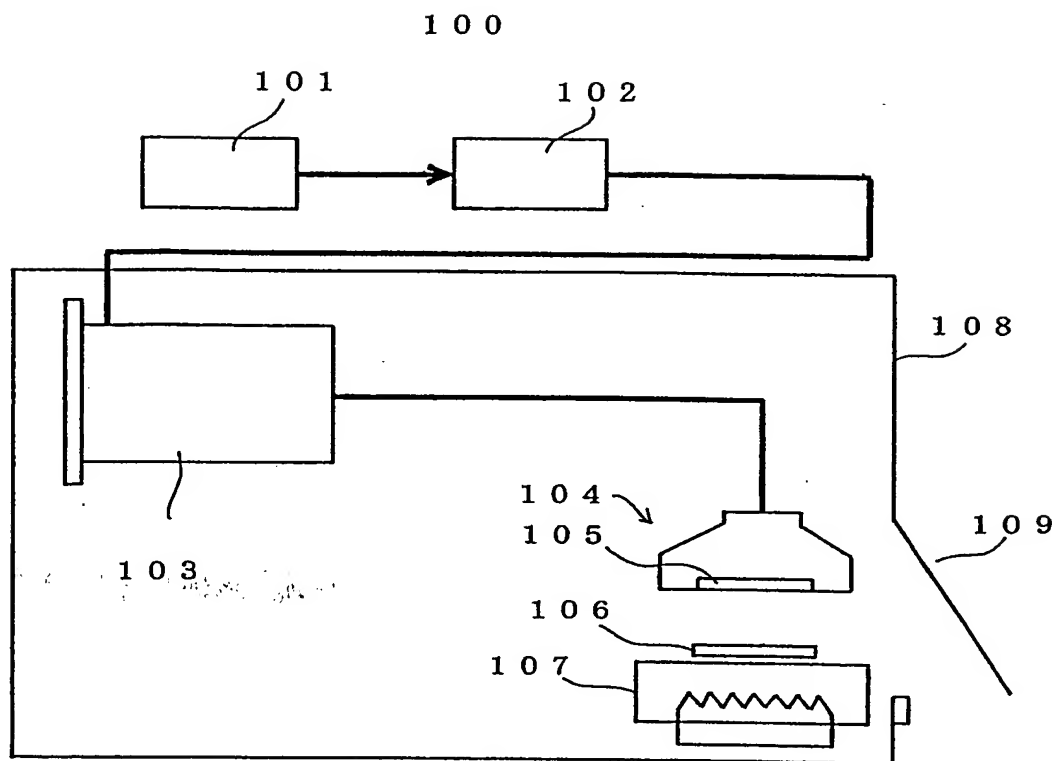
13. 光放射極と冷陰極により区画される空間の 1 側面に反射板を設けたことを特徴とする請求の範囲第 12 項に記載の光放射素子。

14. 容器の内壁面に光放射極を配置し、容器の中心部に冷陰極を設けたことを特徴とする請求の範囲第 11 項に記載の光放射素子。

THIS PAGE BLANK (USPTO

1/5

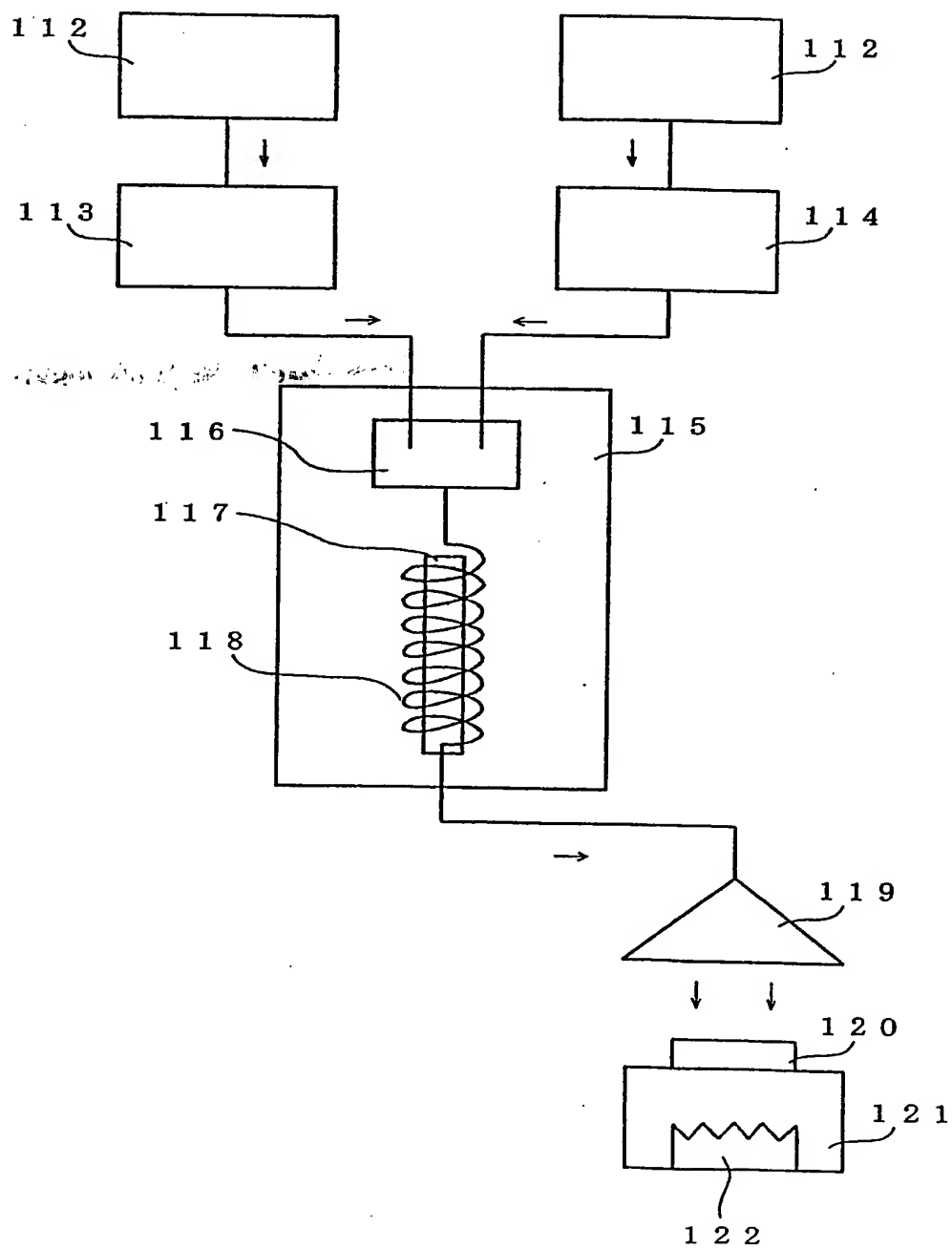
第 1 図



THIS PAGE BLANK (USPTO)

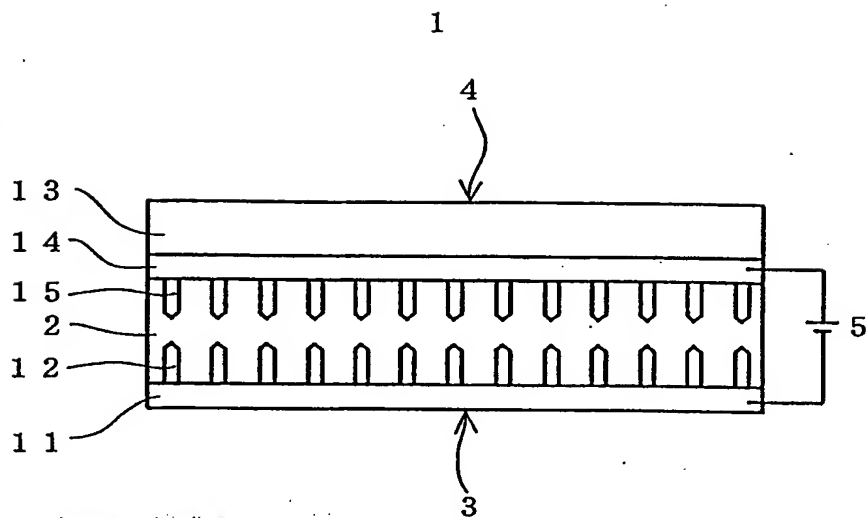
第 2 図

1 1 1

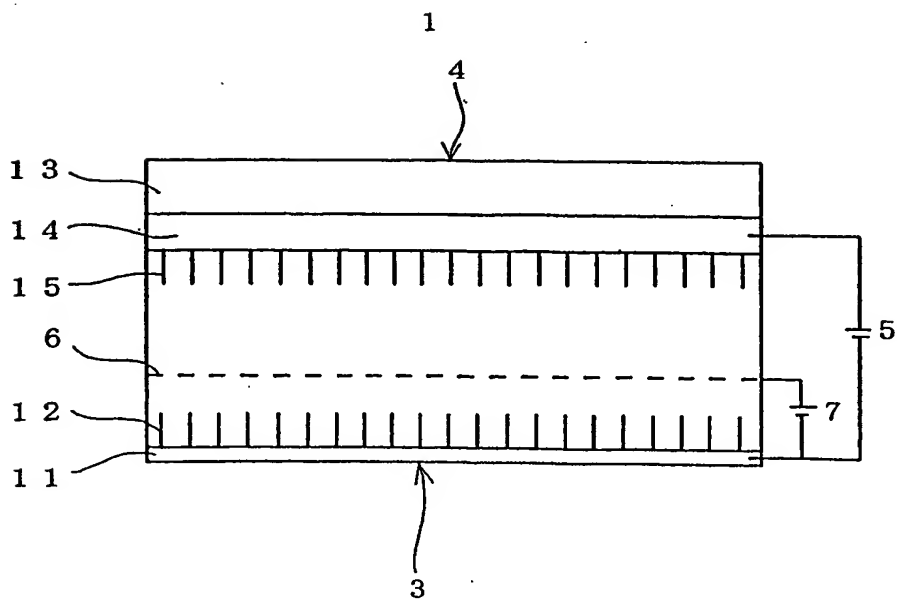


THIS PAGE BLANK (USPTO)

第 3 図



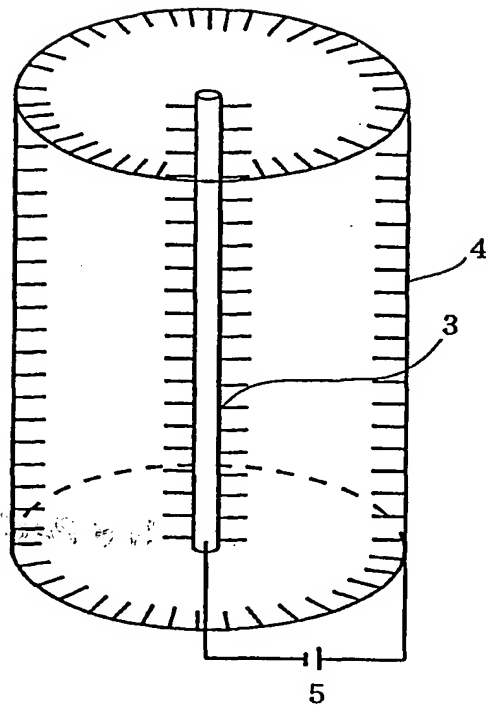
第 4 図



THIS PAGE BLANK (USPTO)

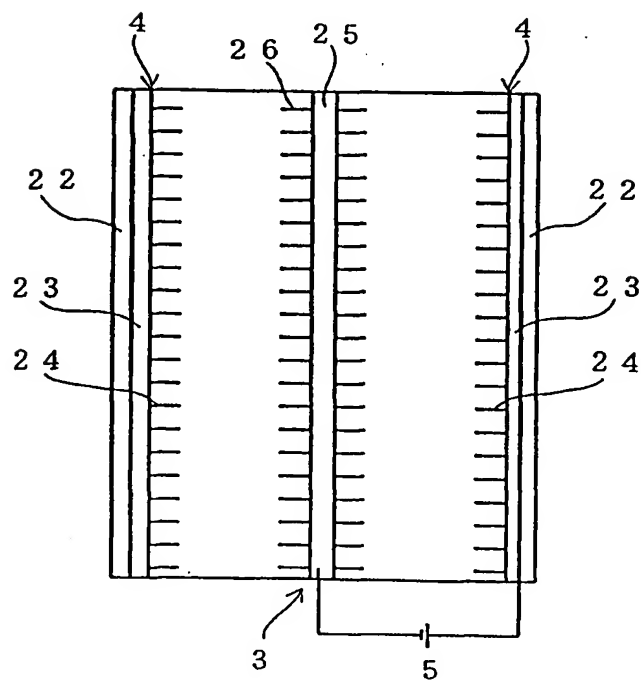
4 / 5

第 5 図



(A)

2 1

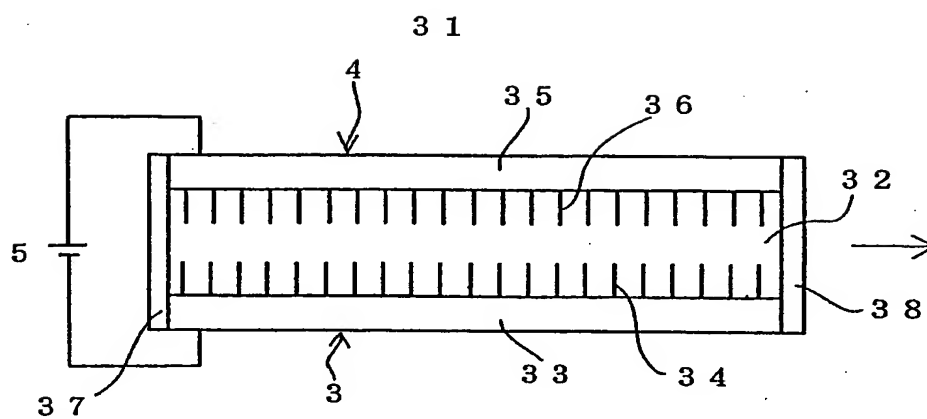


2 1 (B)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

5/5

第 6 図



THIS PAGE BLANK (USPIO,

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11968

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ H01J63/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ H01J63/06, 29/18-29/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2-60988 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 01 March, 1990 (01.03.90), Full text; all drawings & EP 358078 A & DE 68906335 E & KR 9302557 B1 & CA 1334563 C	1-14
Y	JP 2001-357771 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 26 December, 2001 (26.12.01), Full text; all drawings (Family: none)	1-14
Y	JP 2001-114600 A (Asahi Kasei Corp.), 24 April, 2001 (24.04.01), Full text; all drawings (Family: none)	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search
04 December, 2003 (04.12.03)

Date of mailing of the international search report
16 December, 2003 (16.12.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11968

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Yuko SATO et al., "Kohaiko EU:Y ₂ O ₃ Whisker no Kozo Oyobi Keiko Tokusei", [21 Seiki Kinen], Dai 14 Kai Shuki Symposium Koen Yokoshu, Japan, The Ceramic Society of Japan, page 145, 26 September, 2001 (26.09.01), Full text; all drawings	1-14
Y	WO 01/09914 A1 (NANOLIGHT INTERNATIONAL LTD.), 08 February, 2001 (08.02.01), Page 5, line 27 to page 7, line 4; Figs. 1, 2 & SE 9903226 A & SE 9903662 A & AU 200067440 A & EP 1206790 A1 & JP 2003-506824 A	14
A	JP 11-172240 A (Ise Denshi Kogyo Kabushiki Kaisha), 29 June, 1999 (29.06.99), Full text; all drawings (Family: none)	1-14
A	JP 2001-35424 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 09 February, 2001 (09.02.01), Full text; all drawings (Family: none)	1-14
P,Y	JP 2003-138257 A (President of Nagaoka University of Technology), 14 May, 2003 (14.05.03), Full text; all drawings (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01J63/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01J63/06, 29/18-29/34

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2-60988 A (松下電器産業株式会社) 1990. 03. 01, 全文, 全図 & EP 358078 A & DE 68906335 E & KR 9302557 B1 & CA 1334563 C	1-14
Y	J P 2001-357771 A (松下電器産業株式会社) 2001. 12. 26, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 12. 03

国際調査報告の発送日

16.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

堀部 修平

2G

9215

電話番号 03-3581-1101 内線 3225

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-114600 A (旭化成株式会社) 2001. 04. 24、全文、全図 (ファミリーなし)	1-14
Y	佐藤 裕子、外2名、高配向Eu:Y ₂ O ₃ ウイスカーの構造及び 蛍光特性, [21世紀記念] 第14回秋季シンポジウム講演予稿 集, 日本, 社団法人 日本セラミックス協会, 145頁 2001. 09. 26, 全文, 全図	1-14
Y	WO 01/09914 A1 (NANOLIGHT INTERNATIONAL LTD) 2001. 02. 08 第5頁27行-第7頁4行, Fig. 1, 2 & SE 9903226 A & SE 9903662 A & AU 200067440 A & EP 1206790 A1 & JP 2003-506824 A	14
A	JP 11-172240 A (伊勢電子工業株式会社) 1999. 06. 29, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2001-35424 A (旭化成工業株式会社) 2001. 02. 09, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-14
P, Y	JP 2003-138257 A (長岡技術科学大学長) 2003. 05. 14, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-14